

Ref-5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-229782

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 K 11/16			G 0 1 K 11/16	
B 3 2 B 7/00			B 3 2 B 7/00	
	27/18			Z
B 4 1 M 5/30			C 0 9 K 3/00	Y
C 0 9 K 3/00			G 0 1 K 3/04	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-18497

(22) 出願日 平成8年(1996)2月5日

(31) 優先権主張番号 特願平7-328536

(32) 優先日 平7(1995)12月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 柳 正人

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 石黒 秀之

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 佐藤 馨一

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 時間または温度-時間積算値の表示方法およびその材料

(57) 【要約】

【課題】本発明は所定温度において所定時間が経過したことを明示するための時間または温度-時間積算値の表示方法および時間または温度-時間積算値の表示材料および表示装置を提供する。

【解決手段】A剤と非接触状態にある下記B剤とを接触させて酸化重合性色素を重合することにより時間または温度-時間積算値を色変化として表示する方法。ただし、A剤とB剤とは、酸化重合性色素と酸化剤の組合わせからなる。また、担持体中に担持されたA剤を含む層と、A剤と非接触状態としたB剤とを含む層からなり、それぞれの層を接触させて酸化重合性色素を重合することにより時間または温度-時間積算値を色変化として表示する表示材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A剤と非接触状態にある下記B剤とを接触させて酸化重合性色素を重合することにより時間または温度-時間積算値を色変化として表示する方法（ただし、A剤とB剤とは、酸化重合性色素と酸化剤の組合せからなる。）。

【請求項2】 担持体中に担持された下記A剤を含む層と、A剤と非接触状態とした下記B剤とを含む層からなり、それぞれの層を接触させて酸化重合性色素を重合することにより時間または温度-時間積算値を色変化として表示する表示材料（ただし、A剤とB剤とは、酸化重合性色素と酸化剤の組合せからなる。）。

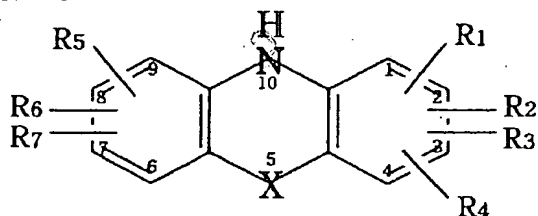
【請求項3】 A剤を含む層および／又はB剤を含む層が接着性の材料から構成される層である請求項2記載の時間または温度-時間積算値を表示する表示材料。

【請求項4】 A剤を含む層および／又はB剤を含む層が透明基材に積層された樹脂層である請求項2または3記載の時間または温度-時間積算値を表示する表示材料。

【請求項5】 透明基材に積層された樹脂層が印刷層である請求項4記載の時間または温度-時間積算値を表示する表示材料。

【請求項6】 酸化重合性色素が下記式で示される化合物である請求項2記載の時間または温度-時間積算値を表示する表示材料。

【化1】



（但し、式中R1はハロゲン、炭素原子が1個から8個のアルキル、炭素原子が1個から8個のアルコキシ、アリール、置換アリール、複素環アリール、ヒドロキシ、アミノ、シアノ、アルデヒド、カルボキシル、ニトロ、ニトロソから選ばれる原子および原子団を示し、R2～7は水素、ハロゲン、炭素原子が1個から8個のアルキル、炭素原子が1個から8個のアルコキシ、アリール、置換アリール、複素環アリール、ヒドロキシ、アミノ、シアノ、アルデヒド、カルボキシル、ニトロ、ニトロソから選ばれる原子および原子団を示し、隣接する置換基が一体となって更に芳香環を形成してもよく、Xはイオウ、酸素、セレン、テルルから選ばれる原子を示す。）

【請求項7】 酸化剤が金属塩類、酸素酸塩、ハロゲン、ジメチルスルフォキシド、キノン類、ナフトキノン類、カルボキニル化合物、酸化物、有機過酸化物、有機過酸、ペルオキソ硫酸塩である請求項2記載の時間また

は温度-時間積算値を表示する表示材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化重合性色素を重合することにより時間または温度-時間積算値を色変化として表示する方法および材料に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、一定温度下で物品を一定期間保管する場合に、その温度および時間を監視するための表示材料に対する需要は年々高まってきている。すなわち、冷凍食品・冷蔵食品・生鮮食品ならびに薬品・塗料・接着剤などの医薬品および化学品に至るまで、保存温度が明示されるとともに、その有効期間をも限定されているのが通常である。しかしながら、安価に温度ならびに時間を同時に測定する方法および表示材料はこれまであまり市場においてみあたらない。

【0003】従来、色変化によって温度・時間履歴を表示する材料としては、100℃前後の温度で数十時間の範囲をピンクからメタリックグリーンへの変化等で表示するジアセチレン系化合物を用いたバテルの米国特許第4,189,399号(1980.2.19発行)・米国特許第4,208,186号(1980.6.17発行)・米国特許第4,276,190号(1980.6.30発行)、室温程度で数十日の範囲で無色から紫に発色する染料と酸あるいはアルカリの拡散による反応を用いたキドニウス等の米国特許第4,212,153号(1980.7.15発行)、レドックス染料と酸素拡散性を用いたフー等の米国特許第3,768,976号、緑が退色することで表示する遊離ラジカル感受性染料と過酸化物の組成物を用いたカータップ等の米国特許第3,966,414号、還元剤で脱色したトリアリールメタン染料が酸素の拡散によって着色することを利用したブハッタチャー等の特開昭62-190447、酸を生成する微生物とpH指示薬を用いた松田等の特開平5-61917がある。その他、融点、拡散速度、酵素活性などを利用した特許が開示されている。

【0004】これまで、色々な表示材料が提案されているものの実際に上市されていない理由としては、溶液状態で取り扱いに不便であったり、時間を測定開始する方法が煩雑であったり不明確であったり、価格が高い等の要因が考えられる。例えば、遊離ラジカル感受性染料と過酸化物の組成物を用いたカータップ等(米国特許第3,966,414号)の発明は、染料と過酸化物をガラス繊維紙上に担持させ表示材料とするために、染料と過酸化物を溶媒中に溶解して、その溶液をガラス繊維紙上に展開している。ここで時間計測という観点からは、染料と過酸化物を溶解した時点で反応が始まっており、室温以下の温度下での時間測定には現実的に適さないという欠点があった。また、今までの技術に見られる色変化は透明からある色が発色してその色濃度が増していく

ものやその反対にある色相が退色して透明になるものがほとんどで、明確かつ大幅に色調が変化する材料は見あたらなかった。

【0005】

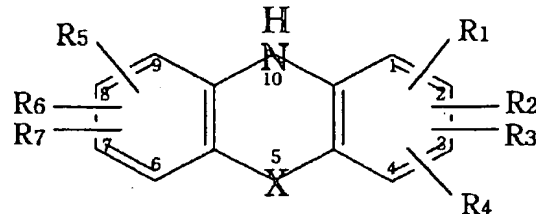
【発明が解決しようとする課題】本発明は所定温度において所定時間が経過したことを二つの担持体を接触させるという単純な操作により反応を開始させ、色相の明確な変化によって手軽かつ安価に表示することを可能にする時間または温度-時間積算値を表示する方法、ならびに時間表示材料および時間表示装置を提供するものである。すなわち、本発明は使用する温度域が室温以下の場合においても、二つの担持体を接触させるまでは反応が始まらず、室温での保存が可能であり、なおかつ接触した時点が時間測定の開始点となり、単純かつ明解に測定を始めることができる。一般に、冷凍食品・冷蔵食品・生鮮食品ならびに塗料・接着剤などの化学品に至るまでの使用有効期限を有する物品は、保存温度とともにその有効期間を限定されているのが通常であり、温度が低い場合は保存期間は長く温度が高くなると保存期間は極端に短くなる場合が多い。しかしながら、一般的には保管場所に温度計を設置して製造年月日と保証期限の表示によって管理しているのが現状であり、管理すべき物品が実際に保管温度下で何時間経過したかは不明である。また、流通過程において所定の温度で所定時間内にある地点から別の地点へ輸送する際に物品一つ一つが置かれる環境をそれぞれ監視する安価なシステムは見あたらない。このように一つ一つの物品が所定の温度下でどの程度時間が経過したかあるいはどの程度の温度でどの程度時間が経過したかという熱量の総計を明確にしかも安価に表示しうる材料を提供できる方法が求められていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、酸化重合性色素と酸化剤からなり、重合度に応じた色の変化が起きることを見出し、さらに重合速度が通常の化学反応と同様にアレニウス則によって温度と時間で規定されることから、所定温度における時間変化および熱量の総計とも言うべき温度-時間積算値を色の変化として表示しうることを見出した。本発明は、A剤と非接触状態にある下記B剤とを接触させて酸化重合性色素を重合することにより時間または温度-時間積算値を色変化として表示する方法である（ただし、A剤とB剤とは、酸化重合性色素と酸化剤の組合わせからなる。）。更に本発明は、担持体中に担持されたA剤を含む層と、A剤と非接触状態としたB剤を含む層からなり、それぞれの層を接触させて酸化重合性色素を重合することにより時間または温度-時間積算値を色変化として表示する表示材料である。更に本発明は、A剤を含む層および/又はB剤を含む層が接着性の材料から構成される層である上記表示材料である。更に本発明は、A剤を含む層および/又はB

剤を含む層が透明基材に積層された樹脂層である上記表示材料である。更に本発明は、透明基材に積層された樹脂層が印刷層である上記表示材料である。更に本発明は、酸化重合性色素が下記式で示される化合物である上記表示材料である。

【化2】



（但し、式中R1はハロゲン、炭素原子が1個から8個のアルキル、炭素原子が1個から8個のアルコキシ、アール、置換アール、複素環アール、ヒドロキシル、アミノ、シアノ、アルデヒド、カルボキシル、ニトロ、ニトロソから選ばれる原子および原子団を示し、R2~7は水素、ハロゲン、炭素原子が1個から8個のアルキル、炭素原子が1個から8個のアルコキシ、アール、置換アール、複素環アール、ヒドロキシル、アミノ、シアノ、アルデヒド、カルボキシル、ニトロ、ニトロソから選ばれる原子および原子団を示し、隣接する置換基が一体となって更に芳香環を形成してもよく、Xはイオウ、酸素、セレン、テルルから選ばれる原子を示す。）

更に本発明は、酸化剤が金属塩類、酸素酸塩、ハロゲン、ジメチルスルフォキシド、キノン類、ナフトキノン類、カルボキシル化合物、酸化物、有機過酸化物、有機過酸、ペルオキシ硫酸塩である上記表示材料である。

【発明の実施の形態】

【0007】本発明において用いられる酸化重合性色素は、酸化剤と接触することで反応して色素の重合反応が開始し重合して所定重合度において所定の色相を発現させる化合物であり、重合する前は無色あるいは有色でもかまわない。この重合反応は通常の化学反応と同様に、温度の違いにより反応速度が規定される。更に、本発明における酸化重合性色素は重合度によって色相が変化したり色濃度が変化する色素であり、温度ならびに時間によって色相が規定される。すなわち、重合速度はアレニウス則に従うため、絶対温度と時間を関数として色素の重合度が規定され、この結果時間または温度-時間積算値を色変化として表示することが可能になる。

【0008】一定温度あるいは変動する温度下において得られる熱量は、各時点での温度とその時間の積によって求められる積分値として表すことができ、この温度と時間の積分値を温度-時間積算値と定義する。例えば冷蔵食品である肉・魚等は30℃では12時間、20℃では24時間、10℃では72時間といった具合に保存温度によりその賞味期限あるいは有効期限は変化する

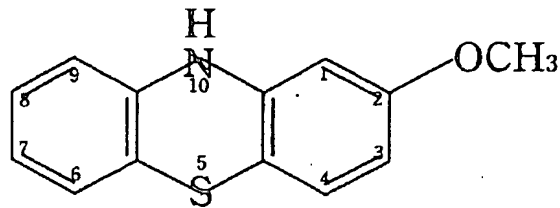
る。また実際の製品の流通を考えた場合、保存温度は程度の差はあるものの絶えず変動していると考えて良い。ここで問題になるのが「何度の温度で何時間放置あるいは保存されたか」ということで、この尺度となるのが温度-時間積算値と言うことになる。但し、温度20℃1時間での劣化あるいは変化が温度10℃で何時間の変化に相当するという問題は、アレニウス則における頻度因子および活性化エネルギーによって規定されるので単純な絶対温度と時間の積によって表されるものではない。

【0009】本発明における発色は、酸化重合性色素が重合して、得られる重合体の重合度によって色相が変化するもので、2-メトキシフェノチアジンを例に以下のような機構によるものと考えられる。酸化剤によって分子中の窒素原子に結合している水素原子が引き抜かれて重合が開始され、更に2-メトキシフェノチアジン分子内の1、3、4、6、7、8、9位のいずれかの水素原子が引き抜かれる。この分子と隣接する同様な状態の2-メトキシフェノチアジン分子とが10位の窒素原子と水素原子を引き抜かれた炭素原子を結合部位として重合が進むものと類推される。実施例1の塩化銅(II)を酸化剤として重合させた2-メトキシフェノチアジンの重合初期のマスマスペクトルが図1である。反応機構の詳細は明らかではないが、この図1から酸化剤と2-メトキシフェノチアジンの反応により2-メトキシフェノチアジンが重合していることは明らかである。

【0010】色相については、2-メトキシフェノチアジンの重合が進行するとともにその共役系が変化するために変わると考えられる。すなわち、重合度が上がるにつれて長波長化して緑から赤茶色へ変化していることが予想される。この2-メトキシフェノチアジンの色相と重合度およびその分布の関係については、目視による色相と質量分析計からの分子量から、重合度2が緑、重合度3が青、重合度4から10で赤茶色となることが明らかとなった。また、重合度の異なる重合物の比率によって紺色や紫色に発色していることも類推される。その他のフェノチアジン誘導体およびフェノキサジン誘導体については、フェノチアジン骨格に結合している置換基の種類により共役系の電子状態が大きく異なり、置換基別に異なった色相変化が観察された。いずれにせよフェノチアジン誘導体およびフェノキサジン誘導体の重合度とその分布によって、発現する色相は決定され、重合の進行とともに色調が変化していく。ここで言う2-メトキシフェノチアジン分子の構造および構成原子の位置は下記式に従う。

【0011】

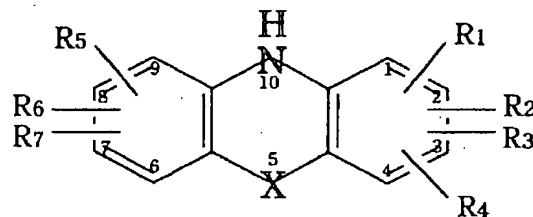
【化3】



【0012】本発明に用いられる酸化重合性色素は、酸化重合して所定の重合度において所定の色相を呈するものであるならば何ら制限を加えるものではない。具体的にここで言う酸化重合性色素とは、金属塩等に代表される酸化剤によって酸化重合し、所定重合度において所定の色相を呈する色素のことを指し、重合前に無色であっても酸化重合性色素と定義するものである。酸化重合性色素とは、より具体的にはアニリン、フェノール、チオフェノール及びそれら誘導体等のベンゼン誘導体、ピロール、チオフェン、フラン、セレンフェン、テルロフェン及びそれら誘導体等の5員芳香族複素環式化合物、カルバゾール、ジベンゾチオフェン及びそれら誘導体等の縮合6、5、6員芳香族複素環式化合物等が挙げられる他、下記式で示される化合物が挙げられる。

【0013】

【化4】



【0014】(但し、式中R1はハロゲン、炭素原子が1個から8個のアルキル、炭素原子が1個から8個のアルコキシ、アリール、置換アリール、複素環アリール、ヒドロキシル、アミノ、シアノ、アルデヒド、カルボキシル、ニトロ、ニトロソから選ばれる原子および原子団を示し、R2～7は水素、ハロゲン、炭素原子が1個から8個のアルキル、炭素原子が1個から8個のアルコキシ、アリール、置換アリール、複素環アリール、ヒドロキシル、アミノ、シアノ、アルデヒド、カルボキシル、ニトロ、ニトロソから選ばれる原子および原子団を示し、隣接する置換基が一体となって更に芳香環を形成してもよく、Xはイオウ、酸素、セレン、テルルから選ばれる原子を示す。)

【0015】また、結合部位はR1～R4については式中の1位、2位、3位及び4位からそれぞれ選ばれるが、一つの位置に二つ以上のR1～R4から選ばれる置換基が結合することとはなく、それぞれの位置に一つずつ結合する。同様にR5～R7については式中の6位、7位、8位及び9位から三つの位置がそれぞれ選ばれるが、一つの位置に二つ以上のR5～R7から選ばれる置

換基が結合することではなく、それぞれの選ばれた三つ位置の一つずつ結合する。以上の他にR1～R7に関しては重合を妨げない置換基であるならば任意の置換基が可能である。

【0016】より具体的には3, 7-ジブロモフェノチアジン、2-クロロフェノチアジン、4-メチルフェノチアジン、3, 7-ジメチルフェノチアジン、4, 6-ジメチルフェノチアジン、2-アセチルフェノチアジン、3-ビニルフェノチアジン、3, 7-ジアミノフェノチアジン、3, 7-ビス-(ジメチルアミノ)-フェノチアジン、3, 7-ビス-(ジエチルアミノ)-フェノチアジン、2-ヒドロキシフェノチアジン、3-ホルミルフェノチアジン、3-カルボキシルフェノチアジン、3, 7-ジメトキシフェノチアジン、1-ニトロフェノチアジン、1, 3-ジニトロフェノチアジン、4-クロロ-1-ニトロフェノチアジン等が挙げられる他、特開平3-144650に開示されている様なR1～R4から選ばれる2つとが一緒に芳香族を形成するモノベンゾフェノチアジン、同様にこれに加えR5～R7から選ばれる2つとが一緒に芳香族を形成するジベンゾフェノチアジン等のベンゾフェノチアジン類が挙げられる。さらに、フェノチアジン誘導体と同様に3, 7-ジブロモフェノキサジンをはじめとするフェノキサジン誘導体も酸化重合性色素として挙げられる。これらフェノチアジン類及びフェノキサジンの合成は、朝倉書店発行 小竹無二雄監修「大有機化学」第17巻 複素環化合物 IV上 33頁および17頁に記載されている方法等で行うことができる。

【0017】本発明に用いられる酸化重合性色素は、単独で使用しても良いが、二つを混合して使用してもよい。この場合、混合比によって色相を変化させることが可能となる。酸化重合性色素は、担持体を形成する媒体に対して1.0から20重量%、好ましくは2.0から15.0重量%添加して本発明の時間表示材料を得る。このとき、酸化重合性色素の配合量が1.0重量%以下だと発色が薄く視認性が悪くなる。また配合量を20重量%以上としても発色の度合はそれ程変わらない反面、表示材料の保管中に空気酸化によって発色してしまい、使用に適さなくなってしまう場合がある。

【0018】本発明において酸化重合性色素を重合させる酸化剤とは、金属塩類、酸素酸塩、ハロゲン、キノン類、ナフトキノン類、カルボニル化合物、酸化物、有機過酸化物、有機過酸、ベルオキソ硫酸塩等が挙げられる。更に具体的に金属塩としては塩化アルミニウム、塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化銅、塩化鉄、塩化バナジウム等が挙げられる。酸素酸塩としては、硝酸、塩素酸塩、次亜塩素酸塩、ヨウ素酸塩、臭素酸塩、クロム酸塩、過マンガン酸塩、バナジン酸塩、ビスマス酸塩等。ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等。キノ

ン-ベンゾキノン(クロラニル)、テトラクロロ-1, 2-ベンゾキノン(o-クロラニル)、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン等。ナフトキノン類としては、1, 2-ナフトキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 6-ナフトキノン、1, 2-ナフトキノン-4-スルホン酸等。カルボニル化合物としては、アセトン、シクロヘキサノン等が挙げられ、アルミニウムブトキシド等のアルミニウムアルコキシドと併用して用いられる。酸化物としては、二酸化マンガン、二酸化鉛、酸化銅、酸化銀等。

【0019】有機過酸化物としては、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルミルパーオキサイド、ジミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類、アセチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノールなどパーオキシケタール類、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド類、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエートなどのパーオキシエステル類などがあるが、これらの中でもベンゾイルパーオキサイドは酸化能力と保存安定性のバランスに優れ、有機過酸化物系の酸化剤には好適である。有機過酸としては、過安息香酸、メタクロロ過安息香酸、モノベルオキシフタル酸、過蟻酸、過酢酸、トリフルオロ過酢酸等が挙げられる。ベルオキソ硫酸塩としては、ベルオキソ二硫酸、ベルオキソ二硫酸カリウム等が挙げられる。そのほか、酸素、オゾン、塩素、臭素、ヨウ素、硫黄、王水、硝酸、濃硫酸、熱濃過塩素酸、ジメチルスルフォキシド等が本発明における酸化剤として挙げられる。この他、デヒドロゲナーゼ等の脱水素酵素を用いた生化学的な酸化剤を本発明の酸化剤として使用することは何ら制限を加えるものではない。

【0020】本発明における担持体としては、所定の温度においてA剤とB剤すなわち酸化重合性色素、酸化剤が拡散できることが可能かつ形態を維持できるもので、なおかつ色変化を認識しうる程度の透明性を有するものならば、いかなるものを用いても何ら制限するものではない。具体的には、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂等、通常のインキ、塗料等の

バインダーとして使用される樹脂および一般の粘着剤として用いられる粘着性ゴム系樹脂等なら何でもよく、前記の樹脂数種類の混合系でもよいし、ケトン系、エーテル系、アルコール系、セロソルブ系、石油系、水系溶媒等通常使用される溶媒で希釈されていてもいなくてもよい。特に粘着性ゴム系樹脂は、担持体および透明基材とを接触する際に、接着機能を発現する点で好都合である。

【0021】具体的に粘着性ゴム系樹脂とは、Tgが室温以下、好ましくは-10℃以下の樹脂であり、使用時の温度範囲ではゴム状領域であることが望ましい。例として、粘着性アクリル樹脂、天然および合成のシス-1,4-ポリイソプレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、部分加硫ブチルゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー(SIS)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー(SEBS)、シリコンゴム、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴムなどの、粘着剤用樹脂として用いられているものが挙げられる。とりわけ粘着性アクリル樹脂は、組成および分子量を適切に設定して、自在にTgを変化させることが可能で、A剤あるいはB剤の拡散速度を制御することができ、本発明のA剤およびB剤の媒体には好適である。粘着性アクリル樹脂とは、水酸基、三級アミノ基、カルボキシル基、アミド基、ニトリル基などの官能基を有するものであり、一般に粘着剤用アクリル樹脂として用いられているものである。これらの官能基を有するアクリル樹脂は、水酸基、三級アミノ基、カルボキシル基、アミド基、ニトリル基などを有するモノマーのうちの一つまたは数種と、アルキル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルエーテル、スチレンなどのモノマーとの共重合体などである。

【0022】反応は通常のラジカル重合であり、反応方法に何等制限はなく、溶液重合、塊状重合、乳化重合などの公知の重合法で行なうことができるが、反応のコントロールが容易であることや直接次の操作に移れることから溶液重合が好ましい。溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、セロソルブ、酢酸エチル、酢酸ブチルなど本発明の樹脂が溶解するものであれば何でもよく、単独でも、複数の溶媒を混合してもよい。また、重合反応の際に使用される重合開始剤もベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系開始剤など公知のものであれば何でもよく、とくに制限はない。粘着性ゴム系樹脂をイソシアネートおよびエポキシ化合物などの架橋剤を用いて部分的に架橋して、担持体の接触時における接着特性を改善し凝集力を高める目的やA剤あるいはB剤の拡散

速度を調節することができる。また、ポリウレタン樹脂は、グラビア印刷等の印刷適性が良く、表示材料の生産性の面からは担持体として好ましい材料の一つである。この様なポリウレタン樹脂としては、東洋インキ製造(株)製のグラビアインキ用ウレタン樹脂の商品名「ラミスターRメジウム」、「ニューLPスーパー」、「LPクィーン」等が挙げられる。

【0023】本発明における担持体には、必要に応じて顔料、染料、無機充填剤、銀粉、銅粉、ニッケル粉などの金属粉、カーボンブラック、グラファイト、キシレン樹脂やロジン系樹脂などの粘着付与剤、シランカップリング剤、消泡剤、レベリング剤などを加えることができる。特にアエロジル、二酸化チタン、硫酸バリウムなどの無機充填剤を添加すると、担持体の凝集力が向上したり、担持体表面のタックが減少するほかA剤あるいはB剤すなわち酸化重合性色素あるいは酸化剤を吸着するなどして拡散速度を抑制する効果が発現し、温度-時間積算値測定の範囲を広げる効果を付与することができる。

【0024】担持体を作製する方法は、A剤あるいはB剤を担持する層にできる方法であるならば何ら制限を加えるものではない。具体的には、粘着剤を製造する場合に用いられるコンマコーター、リップコーター、キスコーター等の塗工方法によって作製する方法。グラビアインキ、オフセットインキ、スクリーンインキ、活版インキ、フレキソインキ等のソースマーキングインキを担持体としてそれぞれの印刷方法で印刷する方法。スタンプインキ、ノーカーボン紙インキ、インキジェット、ワイヤードットインキ、タイプライターインキ、感熱用インキ等のオンディマンドインキを担持体としてそれぞれの印刷方法で印刷する方法等が挙げられる。これらの方法を単一で使用してもあるいは複数の方法を組み合わせて使用しても何ら制限されるものではない。すなわち、テープ形態で塗工されたA剤を含む層の表面に、B剤を含む層を直接印刷して温度-時間積算値の測定を開始しても良いし、テープ形態で塗工されたA剤を含む層の表面に、B剤を含む層を透明基材上に印刷した後に貼り合わせ測定を開始しても良い。またA剤あるいはB剤を担持する層は、ベタ塗り/ベタ塗りでの形成の他、ベタ/パターン、パターン/パターン等の方法による作成が可能であり、温度-時間積算値を表示する際に色変化する部分を画像形成することができる。さらに、材料を選択することで、色変化する色と補色関係にある色相の透明フィルムをカバーすることで、所定の温度-時間積算値において「賞味期限切れ」「食べ頃」などの表示を行うことも可能である。

【0025】また、本発明の形状は上記記載の他、例えばガラスビン等の何らかの透明容器内にA剤およびB剤すなわち酸化重合性色素および酸化剤を入れ、場合によってはケトン系、エーテル系、アルコール系、セロソルブ系、石油系、水系溶媒等通常使用される溶媒で希釈し

て色変化を表示することも可能である。その他、例えば、A剤を溶解させた溶剤をフェルト等に含浸させてマジックペンの形状としてB剤を含む層上に画像を形成しながらA剤とB剤を接触させる方法、B剤もまた溶剤に溶解してフェルト等に含浸させてマジックペンの形状としてそれぞれを重ね書きすることでA剤とB剤を接触させて温度-時間測定を行う方法も本発明において使用することができ、何ら制限するものではない。

【0026】本発明において、透明基材としてはポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン系フィルム、ポリエチレンテレフタレート等に代表されるポリエステルフィルム、セロファン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ナイロン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等のプラスチックフィルム等が挙げられる。その他、色相変化を確認できる程度の透明性を有する素材であれば、いかなるものを用いても何ら制限するものではない。

【0027】本発明において、印刷層とはシルクスクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷等によって印刷された樹脂を媒体とした層で、印刷様式および用いるバインダー樹脂に関しては、印刷によって形成することのできる樹脂層であるならば、いかなるものを用いても何ら制限するものではない。

【0028】本発明の用途は、特に限定されず有効期間を有する各種製品、製造工程、流通過程ならびに使用時等に時間-温度の管理が必要な各種製品に対して添付あるいは貼付するなどして使用することができる。具体的には牛肉、豚肉、鳥肉等の食肉類や鮭、鯊、鯛、タラバガニ、鳥賊、牡蠣、イクラ、数の子等の魚介類等の冷凍食品、冷蔵食品。冷凍ブロッコリー、冷凍カボチャ、冷凍コロッケ、冷凍チャーハン等の野菜・加工食品等の冷凍食品、牛乳、チーズ等の乳製品やトーフ、薩摩揚げ、納豆、竹輪、蒲鉾、プリン、ジュース類に至る冷蔵食品、大根、キュウリ、トマト等の野菜類や生花等の生鮮品、即席麺、油菓子、和菓子、ケーキ、生菓子等の加工食品類などの製造・流通・保管・販売等の各過程において保管温度が限定されなかつ有効期限が限定された製品の有効期間、各過程の温度-時間の管理等が挙げられる。

【0029】また、カップラーメン等のインスタント麺、カレー等のレトルト食品等を熱湯で加熱調理する際の温度-時間管理、コーヒー、紅茶等の調理後の経過時間の管理、レトルト食品等の製造時における加熱殺菌等の工程管理等。また、塗料等の焼き付けオーブン、乾燥炉等の熱処理温度-時間の管理等に使用することができる。ナフタリン、パラジクロロベンゼン等の防虫剤、忌避剤、芳香剤、脱臭剤あるいは抗性物質、ワクチン、輸血用血液などの医薬品類等、化粧品等、樹脂合成原料の各種モノマー類、重合開始剤類、嫌気性接着剤等、写真

フィルム、印画紙、感光紙、電池、オイル等の化学品の製造・流通・保管・販売等の各過程において保管温度を限定されなかつ有効期限が限定された製品の有効期間を管理する用途に使用することができる。この他、移植用の臓器の保存および輸送の温度-時間管理などにも使用することができる。ワイン、日本酒等の貯蔵温度の管理。メロン、柿、リンゴ、サクランボ等の高級果物や鯖の西京漬け、干枚漬け等の漬け物類等、鯖等を酢で処理したなれ寿司等の加工食品等の最適賞味時期を有する食品類の食べ頃時期を表示する用途等に使用できる。この他本発明の用途は、時間-温度の管理が必要な用途に使用することに対して何ら制限を加えるものではない。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%とは重量%を、それぞれ表す。

樹脂1

ブチルアクリレート	94.1部
アクリル酸	5.9部
アゾビスイソブチロニトリル	0.2部
酢酸エチル	150.0部

フラスコを反応容器として窒素雰囲気中80℃に加熱した上記のそれぞれの組成の混合物125部に、上記の同組成の混合物125部を滴下し、滴下終了後、12時間加熱還流させ、冷却し、樹脂1の溶液（固形分40%）を得た。

【0031】樹脂2

メチルアクリレート	100.0部
アゾビスイソブチロニトリル	0.2部
酢酸エチル	150.0部

フラスコを反応容器として窒素雰囲気中80℃に加熱した上記のそれぞれの組成の混合物125部に、上記の同組成の混合物125部を滴下し、滴下終了後、12時間加熱還流させ、冷却し、樹脂2の溶液（固形分40%）を得た。

【0032】実施例1

樹脂1の溶液を100部、2-メトキシフェノチアジンの10%酢酸エチル溶液を12部とを攪拌混合し、離型表面処理されたPETフィルム上にドクターブレードにより塗布し、90℃で2分間加熱乾燥させ膜厚を25ミクロンとしてA剤を含む層を得た。次に樹脂1の溶液を100部、塩化銅(II)を2部とを攪拌分散混合し、離型表面処理されたPETフィルム上にドクターブレードにより塗布し、90℃で2分間加熱乾燥させ膜厚を25ミクロンとしてB剤を含む層を得た。このA剤を含む層とB剤を含む層を接触させた後、塗布する際に使用したPETフィルムを剥離し、時間表示材料1とした。また、接触させた瞬間を時間測定の開始点とした。なお、色の経時変化は以下の条件で観察した。結果は表2に示した。

【0033】(1)色の経時変化

A剤を含む層とB剤を含む層を接触させた時を時間測定開始時点として、0℃、20℃および100℃の恒温層に時間表示材料を保管して、経時の色変化を観察した。

#### 【0034】実施例2～10および比較例1～2

実施例1と同様に、酸化重合性色素、樹脂の溶液を表1にある配合比で混合攪拌し、離型表面処理されたPETフィルム上にドクターブレードにより塗布し、90℃で2分間加熱乾燥させ膜厚を25ミクロンとしてA剤を含む層を得た。同様にして、酸化剤、樹脂の溶液を表1にある配合比で混合攪拌し、離型表面処理されたPETフィルム上にドクターブレードにより塗布し、90℃で2分間加熱乾燥させ膜厚を25ミクロンとしてB剤を含む層を得た。このA剤を含む層とB剤を含む層を接触させて、時間表示材料とした。接触させた瞬間を時間測定の開始点とした。なお、色の経時変化は実施例1と同様な方法で観察した。結果は表2に示した。ただし、表1での配合比は固形分換算で表示してある。ここで言う固形分換算とは、不揮発分を単純に指すのではなく塗工時の加熱乾燥後の成分比を表しており、酸化剤等に液体の成分

表1

\*分があったとしても加熱乾燥後に残存している量を固形分として表示している。

#### 【0035】実施例11

樹脂1の溶液を100部、2-メトキシフェノチアジンの10%酢酸エチル溶液を12部とを攪拌混合し、離型表面処理されたPETフィルム上に塗布し、90℃で2分間加熱乾燥させ膜厚を25ミクロンとしてA剤を含む層を得た。次に東洋インキ製造(株)製グラビアインキ用ウレタン樹脂ラミスターRメジウム(固形分40%)を100部、塩化銅(II)を2部とを攪拌分散混合し、グラビア印刷を10回繰り返し重ねて透明PETフィルム上に塗布し、90℃で2分間加熱乾燥させ膜厚を25ミクロンとしてB剤を含む層を得た。このA剤を含む層とB剤を含む層を接触させて、時間表示材料とした。接触させた瞬間を時間測定の開始点とした。なお、色の経時変化は実施例1と同様な方法で観察した。結果は表2に示した。

#### 【0036】

#### 【表1】

固形分換算による表示

実施例	A剤を含む層				B剤を含む層			
	色素	配合量	樹脂	配合量	酸化剤	配合量	樹脂	配合量
O1	色素1	3.0	樹脂1	100.0	酸化剤1	5.0	樹脂1	100.0
O2	色素2	3.0	樹脂1	100.0	酸化剤1	5.0	樹脂1	100.0
O3	色素3	3.0	樹脂1	100.0	酸化剤1	5.0	樹脂1	100.0
O4	色素4	3.0	樹脂1	100.0	酸化剤1	5.0	樹脂1	100.0
O5	色素5	3.0	樹脂1	100.0	酸化剤1	5.0	樹脂1	100.0
O6	色素1	3.0	樹脂1	100.0	酸化剤2	5.0	樹脂1	100.0
O7	色素1	3.0	樹脂1	100.0	酸化剤3	5.0	樹脂1	100.0
O8	色素1	3.0	樹脂1	100.0	酸化剤4	5.0	樹脂1	100.0
O9	色素1	3.0	樹脂1	100.0	酸化剤5	5.0	樹脂1	100.0
10	色素1	3.0	樹脂2	100.0	酸化剤1	5.0	樹脂1	100.0
11	色素1	3.0	樹脂1	100.0	酸化剤1	5.0	樹脂1	100.0

比較例	A剤を含む層				B剤を含む層			
	色素	配合量	樹脂	配合量	酸化剤	配合量	樹脂	配合量
O1	色素1	0.1	樹脂1	100.0	酸化剤1	5.0	樹脂1	100.0
O2	色素1	3.0	樹脂1	100.0	酸化剤1	0.1	樹脂1	100.0

備考) 色素1: 2-メトキシフェノチアジン、色素2: 2-フルオロフェノチアジン、色素3: 2-トリフルオロメチルフェノチアジン、色素4: 3,7-ジフルオロフェノチアジン、色素5: 3-クロロフェノチアジン  
 酸化剤1: 塩化銅(II)、酸化剤2: 塩化鉄(III)、酸化剤3: テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン、酸化剤4: 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン、酸化剤5: ベンゾイルパーオキサイド



実施例	測定前の色	0℃	20℃	100℃
01	無色*	12週間後に赤茶色 (色変化: 無色→青→紫→赤茶色)	4週間後に赤茶色	1日後に赤茶色
02	黄色*	12週間後も緑色 (色変化: 黄色→緑→青→茶色)	12週間後に緑色	4週間後に茶色
03	無色*	12週間後も緑色 (色変化: 無色→緑色→黄緑色)	12週間後に緑色	8週間後に黄緑色
04	濃い紫色*	2週間後に水色 (色変化: 緑色→水色→青色)	1週間後に水色	4週間後に青色
05	無色*	2週間後に水色 (色変化: 無色→緑→青→茶色)	12週間後に茶色	4週間後に茶色
06	荷葉土色*	1週間後に紫色 (色変化: 無色→桃→紫色)	4日後に紫色	2日後に紫色
07	無色*	12週間後も無色 (色変化: 無色→橙色)	12週間後も無色	2週間後に桃色
08	無色*	4日後に緑色 (色変化: 無色→アイボリー→緑→黄土色)	2週間後に黄土色	2時間後に黄土色
09	無色*	4日後に橙色 (色変化: 緑色→橙色)	8時間後に橙色	1時間後に橙色
10	無色*	12週間後も無色 (色変化: 無色→赤茶色)	12週間後も無色	4日後に赤茶色
11	無色*	8週間後に紫色 (色変化: 無色→青→紫→赤茶色)	8週間後に赤茶色	2日後に赤茶色
比較例	測定前の色	0℃	20℃	100℃
01	無色*	12週間後も緑色 (色変化: 変化無し)	12週間後も無色	12週間後も無色
02	無色*	12週間後も荷葉緑色 (色変化: 変化無し)	4週間後に荷葉茶色	1週間後に荷葉茶色

\*: A剤もしくはB剤を含む層の色

### 【0038】

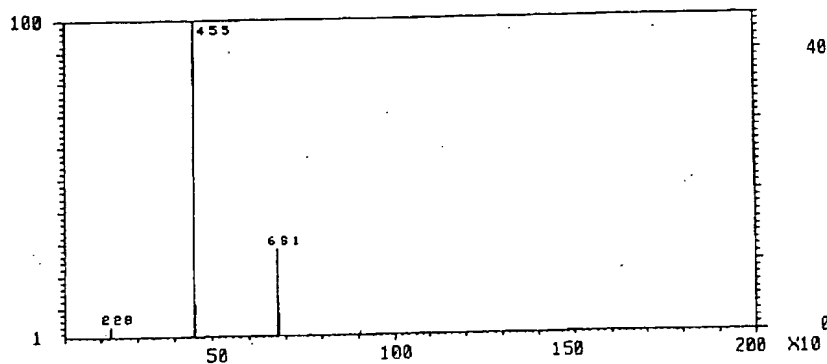
【発明の効果】本発明の時間表示方法および時間表示材料により、所定温度において所定時間が経過したことを二つの担持体を接触させるという単純な操作により酸化重合性色素の重合反応を開始させ、色相の明確な変化によって手軽かつ安価に表示することが可能となった。フェノチアジン誘導体をはじめとする酸化重合性色素は、時間とともに発色することで時間の経過を表示することができ、有効期限を表示する材料には非常に適している。とりわけ、2-メトキシフェノチアジンは酸化剤\*

\*と接触する前は無色であり、接触と同時に即座に緑色に変化して以後時間の経過とともに青色、紫、赤茶色と変化する材料であり感覚的に表示材料として最適である。また、測定したい温度ならびに時間については、担持体を構成する媒体である樹脂の選択、酸化剤の種類とその配合量によって制御することが可能であった。このことから、幅広い温度範囲での時間測定に対し、本発明の時間表示方法ならびに材料が有効であることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の反応初期の質量分析スペクトル

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 K 3/04 11/12			G 0 1 K 11/12	A Q
			B 4 1 M 5/18	1 0 2 Z